

- GLAUBER, R. & SCHOMAKER, V. (1953). *Phys. Rev.* **89**, 667.
- IBERS, J. A. & HOERNI, J. A. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 405.
- INO, T. (1953). *J. Phys. Soc. Japan*, **8**, 92.
- KAKINOKI, J. (1949). Scientific Papers from the Osaka University. No. 16.
- KAKINOKI, J., MURATA, H. & KATADA, K. (1949). Scientific Papers from the Osaka University. No. 17.
- KARLE, I. L. & KARLE, J. (1949). *J. Chem. Phys.* **17**, 1052.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1950). *J. Chem. Phys.* **18**, 957.
- KATADA, K. (1958). *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 51.
- NATTA, G. (1955). *Makromol. Chem.* **16**, 213.
- NATTA, G. (1956). *Angew. Chem.* **68**, 395.
- NATTA, G. (1960). *Makromol. Chem.* **35**, 94.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press.
- PAULING, L. & BROCKWAY, L. O. (1934). *J. Chem. Phys.* **2**, 867.
- PINSKER, Z. G. (1953). *Electron Diffraction*. (Translated by SPINK, J. A. & FEIGL, E.) London: Butterworths Scientific Publications.
- SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1963). **16**, 301

La Structure des Colloïdes d'Association. VIII. Description de la Structure des Savons de Cadmium à Température Élevée

PAR P. A. SPEGT ET A. E. SKOULIOS

Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, France

(Reçu 19 juillet 1962)

An X-ray diffraction study of pure cadmium soaps has been carried out between 50 and 250 °C. The structure of the mesomorphic phase occurring between 100 and 200 °C. has been described as corresponding to the packing of cylindrical structural elements according to a two-dimensional hexagonal array. Parameters, such as number of polar groups per unit length and radii of the polar regions within the structural elements, have been determined.

Introduction

On a récemment décrit la structure des phases mésomorphes que présentent les savons de sodium purs à température élevée (Skoulios & Luzzati, 1961). En examinant le mode d'assemblage des extrémités polaires des molécules de savon dans ces phases on a pu les classer en deux groupes bien distincts: Le premier groupe est caractérisé par la localisation des extrémités polaires dans des rubans de largeur petite et de longueur indéfinie; l'édifice ainsi constitué est compact, analogue à celui existant dans les cristaux. Dans le deuxième groupe les parties polaires sont localisées en double couche dans des feuillettes indéfinies; leur assemblage y est désordonné et labile comme dans un liquide à deux dimensions.

A la lumière de ces résultats, il était important d'examiner en détail le rôle du cation dans l'édification de ces structures. Deux voies complémentaires pouvaient être tracées: l'étude des sels d'acides gras des métaux du groupe du sodium (lithium, potassium, etc. . . .) et celle des savons d'autres métaux, divalents ou trivalents. Alors que la première étude est poursuivie actuellement par ailleurs (Gallot & Skoulios, 1962), nous avons entrepris celle des savons de métaux alcalinoterreux (Spegd & Skoulios, 1960, 1962). Dans ce mémoire nous décrivons les résultats obtenus pour les savons de cadmium anhydres, qui par la simplicité de la structure de leurs phases mésomorphes

à température élevée, en permettent une étude détaillée.

Parmi les nombreuses études dont les savons métalliques ont été l'objet, même la plus complète, celle de Vold *et al.* (Vold & Hattiangdi, 1949; Hattiangdi & Vold, 1949), n'apporte pas de renseignements sur la structure des phases mésomorphes rencontrées à température élevée. Cela est dû à l'insuffisance de la technique expérimentale de diffraction des rayons X employée par ces auteurs.

Techniques expérimentales

Les savons* que nous avons utilisés ont été préparés de la manière décrite par Vold & Hattiangdi (1949) par action directe du chlorure de cadmium sur le savon de sodium correspondant, en solution alcoolique. La purification des savons obtenus a été opérée de façon différente; nous avons d'abord lavé le produit à l'eau bouillante, puis à l'éther et enfin nous l'avons séché à 90 °C. sous vide. Nous avons contrôlé que les

* La formule chimique générale des savons de cadmium est:

	$[\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COO}]_2\text{Cd}$	
$n=12$	laurate de cadmium	(C ₁₂ Cd)
$n=14$	myristate de cadmium	(C ₁₄ Cd)
$n=16$	palmitate de cadmium	(C ₁₆ Cd)
$n=18$	stéarate de cadmium	(C ₁₈ Cd)
$n=20$	arachidate de cadmium	(C ₂₀ Cd)

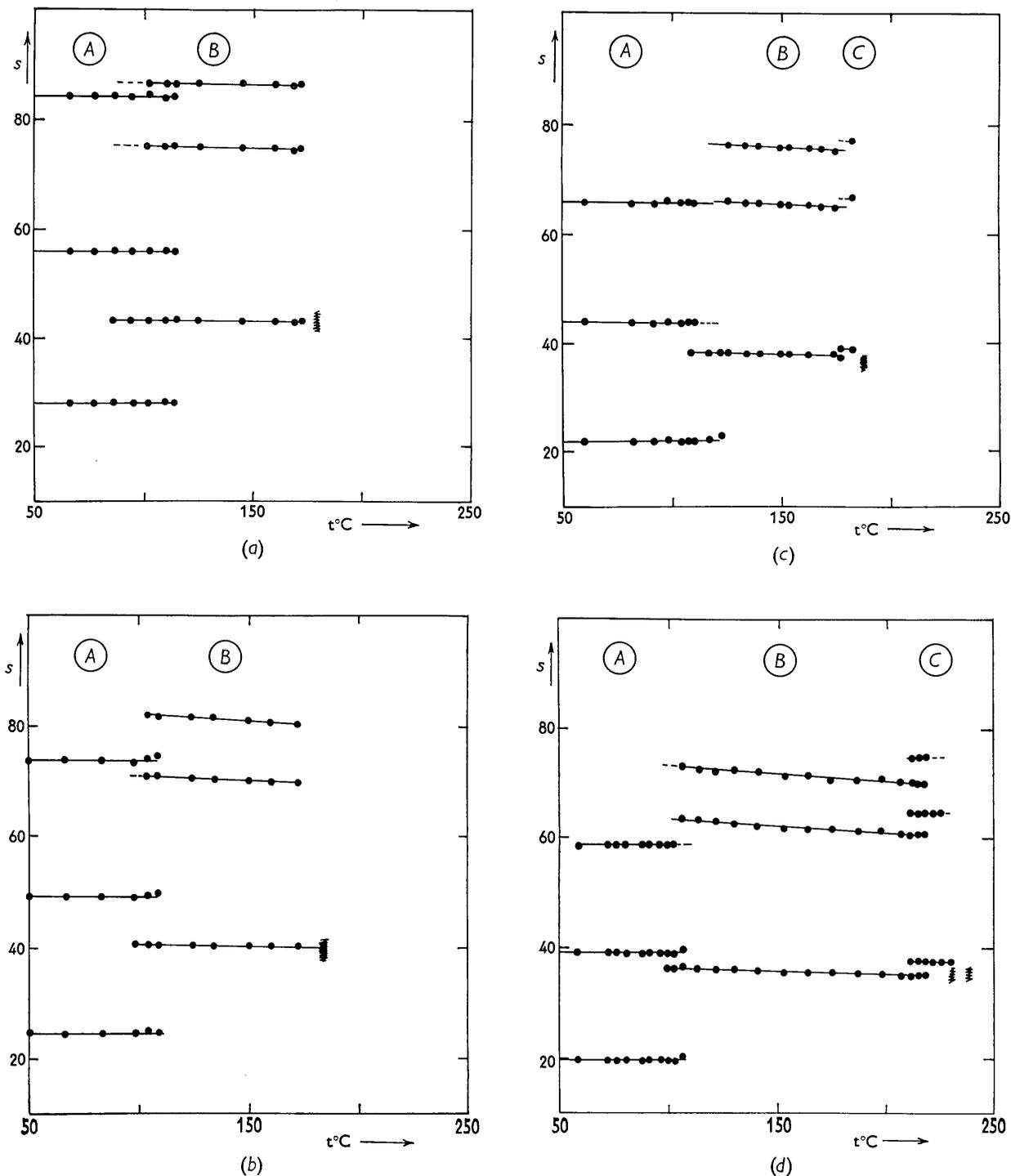


Fig. 1. Evolution des raies fines centrales avec la température. En ordonnées, les espacements $s=2 \sin \theta/\lambda$ sont portés en 10^{-3} \AA^{-1} ; il n'est représenté que les trois premières raies. (a) Laurate de cadmium, (b) myristate de cadmium, (c) palmitate de cadmium, (d) stéarate de cadmium, (e) arachidate de cadmium.

savons de cadmium ainsi préparés ne contenaient pas de quantités appréciables d'eau et qu'ils se conservaient anhydres sans grandes difficultés.

Dans l'étude de ces savons, nous avons employé la

technique de diffraction des rayons X décrite ailleurs (Luzzati *et al.*, 1960).

Pour mesurer la densité des phases mésomorphes à température élevée (100–210 °C.) nous avons utilisé

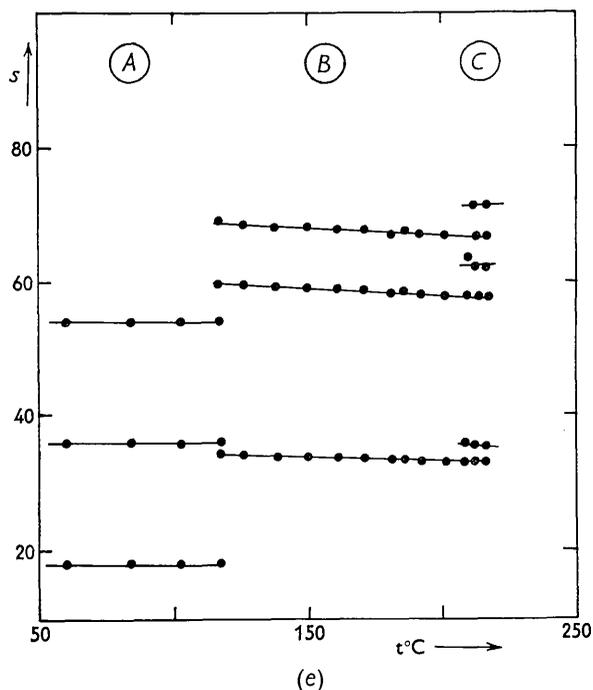


Fig. 1 (cont.).

la technique et l'appareillage décrit par Kovacs (1954) dont nous nous contenterons de préciser ici les caractéristiques principales. Dans toutes nos mesures nous avons employé un dilatomètre en Pyrex, à rodage et à tige courte (15 cm.) dont le liquide de remplissage était du mercure fraîchement distillé. Nous avons utilisé d'autre part un thermostat à bain d'huile minérale (Pyralène 1482) dont la température restait stable à $\pm 0,01$ °C. près.*

Description des structures

Considérations Générales

Nous avons étudié de façon systématique l'évolution en fonction de la température des diagrammes de diffraction des rayons X du laurate, myristate, palmitate, stéarate et arachidate de cadmium; nous avons couvert pour chaque savon un domaine de températures s'étendant de 50 à 250 °C.

Les diagrammes de diffraction obtenus présentent l'aspect usuel des diagrammes des phases organisées des savons (Spegt & Skoulios, 1960). Ils peuvent être classés en trois groupes, chacun caractéristique d'une phase bien déterminée (*A*, *B*, *C* sur la Fig. 1).

La transition pour un même savon d'une phase à l'autre s'effectue à travers une zone de démixtion où les deux phases coexistent. Le domaine de température

dans lequel a lieu cette démixtion est d'autant plus étendu que la chaîne paraffinique du savon est plus courte (Fig. 1). En apparence cette démixtion est en contradiction avec la règle des phases de Gibbs; on peut néanmoins l'expliquer soit par la présence dans le savon de traces d'impuretés, soit, et cette dernière explication paraît la plus vraisemblable, par la viscosité élevée des savons qui empêche l'établissement de l'équilibre.

La fusion des savons, tout au moins en ce qui concerne les savons à chaîne courte, s'accompagne d'une légère décomposition chimique qui se manifeste par le brunissement du produit normalement blanc et par l'apparition dans les diagrammes de diffraction de raies supplémentaires faibles. Ces raies correspondent à des espacements de Bragg pouvant caractériser des sels minéraux de cadmium et ne disparaissent ni aux températures élevées où le savon est complètement liquide, ni aux températures basses où le savon est cristallisé. A des températures sensiblement plus basses que la température de fusion, la décomposition du savon n'est pas appréciable: le produit reste blanc et les diagrammes de diffraction n'évoluent pas avec le temps.

Parmi les trois phases *A*, *B*, *C*, celle dénommée *C* possède un domaine d'existence très restreint et n'est généralement rencontrée qu'en démixtion soit avec la phase *B*, soit avec le savon liquide. Nous avons vérifié que cette phase ne résulte pas de la décomposition partielle du savon avant la fusion, en contrôlant la réversibilité de la transition phase *B* \leftrightarrow phase *C*.

Phase A

La phase *A* n'est pas une phase mésomorphe; nous allons néanmoins la décrire rapidement car c'est sous cette forme que se présente le savon à température ordinaire.

Son domaine d'existence s'étend jusqu'à des températures généralement voisines de 100 °C. Elle est caractérisée par des diagrammes de diffraction contenant dans leur région centrale une série de raies fines dont les espacements situés dans les rapports successifs 1:2:3:4:5 indiquent une structure lamellaire. La région des grands angles des diagrammes de diffraction est occupée par une famille de bandes fines dénotant une organisation à courte échelle bien développée. On peut donc proposer un modèle de structure analogue à celui décrit par Stosick (1950) pour les savons alcalins: les groupes polaires du savon sont localisés dans des plans indéfinis, parallèles et équidistants, séparés entre eux par une double rangée de chaînes hydrocarbonées à l'état 'cristallin'.

Si l'on examine (Fig. 2) l'épaisseur du feuillet cristallin pour les différents savons, on constate que celle-ci est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone de la molécule de savon et que l'incrément relatif à l'accroissement de la molécule de savon d'un atome de carbone est de 2,52 Å. Les chaînes paraf-

* Les mesures de densité ont été effectuées au Service du Docteur A. J. Kovacs; il nous est agréable de l'en remercier très vivement. Nous désirons remercier également le Docteur G. Braun pour son concours et ses conseils qui nous ont été précieux.

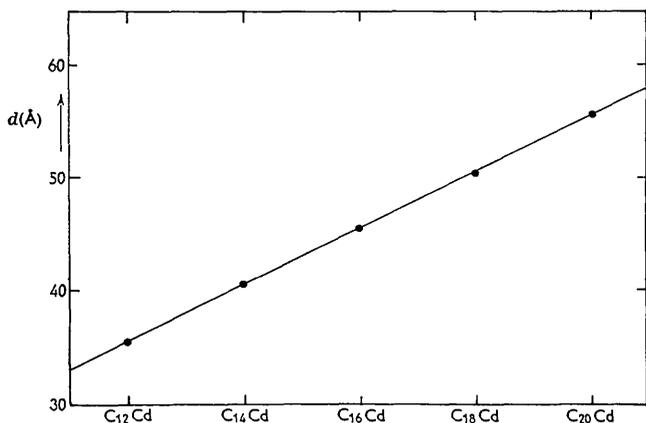


Fig. 2. Evolution de l'épaisseur du feuillet cristallin (phase A) en fonction de la longueur de la chaîne paraffinique du savon.

finiques du savon dans les feuillets sont donc complètement étirées et dirigées perpendiculairement au plan formé par les groupes polaires.

Phases B et C

Les phases B et C sont caractérisées par des diagrammes de diffraction contenant dans leur région centrale une série de raies fines dont les espacements se situent dans les rapports successifs $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9}$. Le réseau est donc hexagonal bidimensionnel. Dans la région des grands angles de Bragg des diagrammes de diffraction, une seule bande correspondant à des espacements de l'ordre de 4,5 Å, montre que les chaînes paraffiniques des molécules de savon se trouvent dans un état proche de l'état liquide (Luzzati *et al.*, 1960).

La différence entre les phases B et C réside dans les espacements différents des raies centrales de diffraction. Dans la suite de ce mémoire nous nous contenterons donc de décrire exclusivement la phase B qui est commune à tous les savons de cadmium étudiés.

Nous venons de voir que les diagrammes de diffraction des phases B sont compatibles avec un réseau bidimensionnel hexagonal; la structure correspond donc à l'assemblage selon ce réseau de motifs élémentaires de longueur indéfinie et de dimensions latérales limitées. La décroissance lente et régulière de l'intensité des raies de diffraction en fonction de l'angle de Bragg indique un élément diffractant de forme très symétrique, que l'on peut pour simplifier admettre cylindrique, et de dimension radiale faible. Celui-ci ne peut donc être formé que par les groupes polaires des molécules de savon. Dès lors, on peut décrire le motif élémentaire comme formé par un noyau cylindrique constitué par les groupes polaires et entouré par les chaînes paraffiniques à l'état 'liquide'.

Le modèle inverse correspondant à la localisation des chaînes paraffiniques au voisinage immédiat de

l'axe du motif élémentaire, les groupes polaires étant rejetés vers l'extérieur, est incompatible avec la distribution de l'intensité des raies observées expérimentalement. En effet, dans un tel modèle, la région paraffinique aurait un rayon de l'ordre de 15 Å (cf. phase médiane des systèmes binaires savon-eau: Luzzati *et al.*, 1960), ce qui impliquerait pour la deuxième raie de diffraction, 1120, une intensité faible, et tout au moins plus faible que celle de la troisième raie, 2020 (cf. appendice: Husson *et al.*, 1960).

Pour mieux décrire le motif élémentaire et pour préciser ses dimensions nous avons calculé dans le cas du stéarate de cadmium, et à partir des intensités des raies de diffraction,* la distribution radiale de la densité électronique autour de l'axe du motif (Fig. 3).

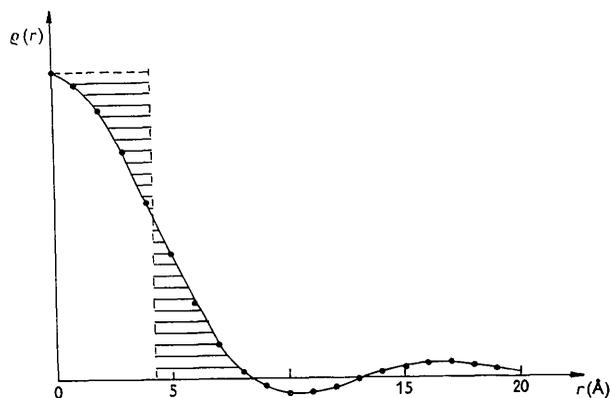


Fig. 3. Distribution radiale de la densité électronique autour de l'axe du motif élémentaire. Les ordonnées sont en unités arbitraires; la position de l'axe des abscisses détermine le niveau $q(r) = 0$ (F_{00} ayant été omis).

L'examen de cette distribution montre que la dimension radiale de l'élément diffractant, la région occupée par les groupes polaires, est faible: de l'ordre de 5 Å. Le petit nombre des raies fines centrales rend toutefois peu précise l'estimation de cette dimension.

L'absence de raies ou bandes de diffraction dans la région des grands angles de Bragg empêche la détermination de la distribution des groupes polaires à l'intérieur des cylindres. Il est néanmoins possible, par une voie détournée, d'avoir des renseignements

* Les intensités ont été déterminées en mesurant la surface des pics obtenus par microdensitométrie des diagrammes de diffraction (enregistreur du type Walker, fabriqué par Joyce et Loeb Ltd). En raison des conditions expérimentales de diffraction (raies se situant aux petits angles de Bragg, faisceau direct de rayons X de hauteur petite par rapport aux angles de diffraction) il nous a suffi de corriger les intensités mesurées uniquement par le facteur de Lorentz $(\sin^2 \theta \cdot \cos \theta)^{-1}$. En unités arbitraires, nous avons trouvé pour les cinq raies de diffraction de la phase B du stéarate, classées dans l'ordre des angles de Bragg croissants, les valeurs corrigées suivantes: 93; 54; 37; 10; (< 1).

Dans le calcul de la distribution radiale de la densité électronique autour de l'axe du motif élémentaire nous avons tenu compte du modèle de structure proposé: nous avons donc admis pour les facteurs de structure le signe positif.

sur cette distribution en calculant le nombre n d'ions métalliques par unité de longueur et le rayon R des cylindres.

En effet, connaissant la masse moléculaire M du savon et la distance d entre les axes de deux cylindres voisins, il est facile de calculer le nombre n par la relation:

$$n = \sqrt{(3)Nd^2\delta/2M} \quad (1)$$

où N est le nombre d'Avogadro ($N=6,02 \cdot 10^{23}$) et δ la densité du savon.

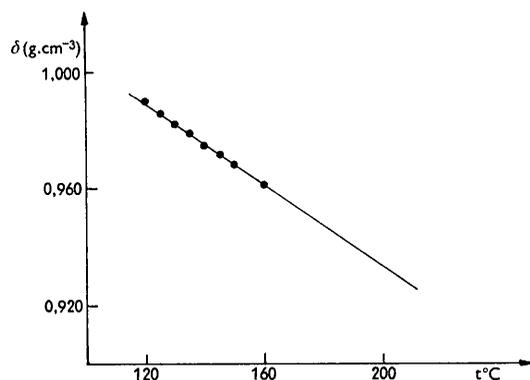


Fig. 4. Variation de la densité de l'arachidate de cadmium en fonction de la température (phase B).

Nous avons effectué ce calcul d'une part à la température de 150 °C. pour tous les savons de cadmium

Tableau 1. Paramètres structuraux de la phase B à 150 °C. pour différents savons

M : masse moléculaire du savon;
 d : côté de la maille hexagonale;
 δ : densité du savon à 150 °C.;
 n : nombre d'ions Cd par Å de longueur du cylindre.

Savon	M	d (Å)	δ (g.cm. ⁻³)	n (mole.Å ⁻¹)
C ₁₂ Cd	511,0	26,6	—	—
C ₁₄ Cd	567,1	28,5	1,04 ₄	0,78 ₁
C ₁₆ Cd	623,2	30,2 ₅	1,02 ₅	0,78 ₂
C ₁₈ Cd	679,3	31,7	1,00 ₁	0,78
C ₂₀ Cd	735,4	33,7 ₅	0,96 ₈	0,78 ₃

Tableau 2. Paramètres structuraux de la phase B pour l'arachidate de cadmium en fonction de la température

t : température;
 d : côté de la maille hexagonale;
 δ : densité du savon*;
 n : nombre d'ions Cd par Å de longueur du cylindre.

t (°C.)	d (Å)	δ (g.cm. ⁻³)	n (mole.Å ⁻¹)
117	33,3 ₅	0,99 ₁	0,78 ₃
130	33,6	0,98 ₂	0,78 ₄
150	33,7 ₅	0,96 ₈	0,78 ₃
184	34,1 ₅	0,94 ₅	0,78 ₂
208	34,5	0,92 ₈	0,78 ₂

* La variation de la densité de la phase B de l'arachidate de cadmium a été mesurée expérimentalement dans l'intervalle de températures compris entre 120 et 160 °C. (Fig. 4).

étudiés (sauf pour le laurate pour lequel la démixtion prolongée de la phase B avec la phase A ne permet pas la mesure de sa densité avec une précision suffisante) (Tableau 1) et d'autre part pour l'arachidate de cadmium à toute une série de températures échelonnées entre 117 et 208 °C. (Tableau 2). On constate que, à la précision des mesures près, n ne dépend ni de la longueur de la chaîne paraffinique du savon, ni de la température: sa valeur est égale à 0,78₂ mole.Å⁻¹.

A partir de ce résultat on peut calculer l'étendue de la région du motif élémentaire occupée par les groupes polaires des molécules de savon. En admettant en effet que cette région est de forme cylindrique et en plaçant sa frontière à mi-chemin entre l'atome de carbone du groupe carboxylique et l'atome de carbone adjacent de la chaîne, il est aisé de montrer que:

$$R = (nV_{\text{pol}}/\pi N)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

V_{pol} étant le volume molaire des extrémités salines des molécules de savon.

L'évaluation de V_{pol} est rendue délicate par la précision insuffisante des mesures de densité des savons.* Nous avons pu la mener à bien par une méthode indirecte (Appendice) nous conduisant à la valeur $V_{\text{pol}}=40 \pm 4$ cm.³mole⁻¹ qui correspond à une densité de $5 \pm 0,5$ g.cm.⁻³.

Portée dans la relation (2), cette valeur de V_{pol} conduit à un rayon R de $4,1 \pm 0,2$ Å.

Discussion

Des résultats du présent travail nous discuterons surtout ceux relatifs à la phase B, qui, commune à tous les savons étudiés, existe dans un domaine vaste de températures et constitue la phase mésomorphe principale des savons de cadmium.

La caractéristique fondamentale de la structure de la phase B réside dans la localisation des groupes polaires dans des cylindres de faibles dimensions latérales, entourés par les chaînes paraffiniques 'liquides' des savons. Le nombre de molécules par unité de longueur de cylindre ne dépend ni de la longueur de la chaîne paraffinique du savon, ni de la température. Un phénomène analogue a été signalé pour les phases à rubans des savons de sodium (Skoulios & Luzzati, 1961) où la surface dont dispose sur le plan du ruban un groupe polaire est également une constante vis-à-vis de la longueur de la chaîne du savon et de la température. Ceci peut être interprété comme signifiant la compacité de l'assemblage des groupes polaires et sa cohésion 'quasi-cristalline'.

L'apparition d'une deuxième phase hexagonale

* Cette précision est limitée par l'obligation d'opérer dans un dilatomètre à rodage du fait de l'insolubilité des savons de cadmium et par l'impossibilité, sous peine de décomposition chimique, de fondre le savon avant la mesure de sa densité pour éliminer tout risque d'erreurs résultant d'un dégazage insuffisant de l'échantillon.

(phase *C*), dans le cas des savons à longue chaîne, ne différant de la première (phase *B*) que par ses paramètres structuraux, constitue un argument supplémentaire de la 'cristallinité' des groupes polaires. En effet, la configuration des chaînes paraffiniques étant chaotique, on ne peut attribuer la transition brusque de la phase *B* à la phase *C* qu'à une modification brutale de l'édifice au niveau des groupes polaires, compatible avec un réarrangement de ces derniers suivant un processus rappelant une transformation polymorphique.

Il serait vain d'essayer, avec les seules données expérimentales fournies par la diffraction des rayons X, de localiser dans notre cas les atomes des groupes polaires à l'intérieur des cylindres; la seule remarque qu'il nous est possible de faire est que le rayon des cylindres polaires (4,1 Å) est compatible avec la longueur des liaisons interatomiques C-O, O-Cd et avec l'encombrement des atomes de C, O et Cd.

APPENDICE

En admettant l'additivité des volumes molaires partiels des constituants de la molécule de savon

$$V = V_{\text{po1}} + V_{\text{par}} = V_{\text{po1}} + 2(n-2)V_{\text{CH}_2} + 2V_{\text{CH}_3}$$

nous devons, dans une représentation graphique du volume molaire du savon (V) en fonction du volume molaire de la partie paraffinique (V_{par}), obtenir une droite de pente unitaire et d'ordonnée à l'origine égale à la valeur de V_{po1} (à condition toutefois que V_{po1} soit constant pour tous les savons).

Tableau 3. Volume molaire V_{par} de la partie paraffinique des savons de cadmium, calculé d'après les valeurs de densité fournies par Doolittle (1951)

Savon	V_{par} (cm ³ .mole ⁻¹)
C ₁₂ Cd	435,5
C ₁₄ Cd	504,8
C ₁₆ Cd	574,2
C ₁₈ Cd	643,6
C ₂₀ Cd	712,9

Pour effectuer cette représentation, nous avons calculé V_{par} (Tableau 3) d'après les valeurs de V_{CH_2} et de V_{CH_3} déterminées à partir des données de Doolittle (1951) sur la densité des paraffines à tem-

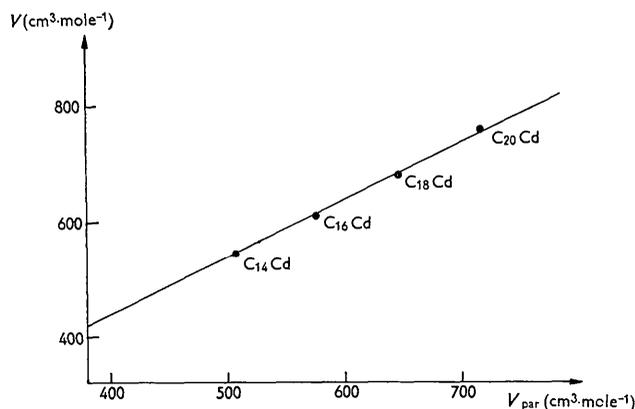


Fig. 5. Evolution pour les savons étudiés du volume molaire du savon (V) avec le volume molaire de sa partie paraffinique (V_{par}).

pérature élevée; nous avons d'autre part calculé V d'après nos mesures de densité des savons (Tableau 1).

On constate (Fig. 5) que la courbe représentative de V en fonction de V_{par} est une droite de pente unitaire. Ceci justifie nos hypothèses sur l'additivité des volumes molaires partiels et sur l'invariance de V_{po1} pour tous les savons de cadmium. L'ordonnée à l'origine de cette droite conduit à la valeur:

$$V_{\text{po1}} = 40 \pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}.$$

Références

- DOOLITTLE, A. K. (1951). *J. Appl. Phys.* **22**, 1471.
 GALLOT, B. & SKOULIOS, A. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 826.
 HATTIANGDI, G. S., VOLD, M. J. & VOLD, R. D. (1949). *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2320.
 HUSSON, F., MUSTACCHI, H. & LUZZATI, V. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 668.
 KOVACS, A. J. (1954). Thèse, Paris, France.
 LUZZATI, V., MUSTACCHI, H., SKOULIOS, A. E. & HUSSON, F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 660.
 SKOULIOS, A. E. & LUZZATI, V. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 278.
 SPEGT, P. & SKOULIOS, A. E. (1960). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **251**, 2199.
 SPEGT, P. & SKOULIOS, A. E. (1962). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **254**, 4316.
 STOSICK, A. J. (1950). *J. Chem. Phys.* **18**, 1035.
 VOLD, R. D. & HATTIANGDI, G. S. (1949). *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2311.